

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-135906

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月21日

| | | | |
|---------------------------|-------|---------------|---------|
| (51) Int.Cl. ⁹ | 識別記号 | F I | |
| H 0 5 K 1/11 | | H 0 5 K 1/11 | N |
| H 0 1 L 23/15 | | 1/03 | 6 1 0 D |
| H 0 5 K 1/03 | 6 1 0 | 3/40 | K |
| 3/40 | | H 0 1 L 23/14 | C |

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 10 頁)

| | | | |
|-----------|------------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平9-297448 | (71) 出願人 | 000003182 株式会社トクヤマ 山口県徳山市御影町1番1号 |
| (22) 出願日 | 平成9年(1997)10月29日 | (72) 発明者 | 山本 玲緒 山口県徳山市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内 |
| | | (72) 発明者 | 沼田 吉彦 山口県徳山市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内 |

(54) 【発明の名称】 基板およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高熱伝導率を有し、ビア部を形成する導電層と窒化アルミニウム焼結体との密着強度が十分強く、かつ窒化アルミニウム焼結体内のクラックやビア部の亀裂が無い窒化アルミニウム基板を提供する。

【解決手段】 タングステン等の高融点金属及び窒化アルミニウムから成るビアを有し、基板の熱伝導率が190 W/m K以上であり、かつビア部を形成する導電層と窒化アルミニウム焼結体との密着強度が5.0 kg/m m²以上である窒化アルミニウム基板を、窒化アルミニウム粉末、焼結助剤及び有機結合剤よりなる窒化アルミニウム成形体の貫通孔に、高融点金属粉末100重量部及び窒化アルミニウム粉末2～10重量部よりなる導電ペーストを充填し、窒化アルミニウム成形体中の残留炭素率が800～3000 ppmの範囲になるように脱脂した後、1200～1700℃の温度で焼成し、次いで1800～1950℃の温度で焼成して得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 窒化アルミニウム焼結体の貫通孔に導電層が充填されてなる基板において、窒化アルミニウム焼結体の熱伝導率が 190 W/mK 以上であり、かつ窒化アルミニウム焼結体と導電層との密着強度が 5.0 kg/mm^2 以上であることを特徴とする基板。

【請求項2】 窒化アルミニウム粉末、焼結助剤及び有機結合剤よりなる窒化アルミニウム成形体の貫通孔に、高融点金属粉末100重量部及び窒化アルミニウム粉末2～10重量部よりなる導電ペーストを充填し、窒化アルミニウム成形体中の残留炭素率が800～3000ppmの範囲になるように脱脂した後、 $1200\sim 1700^\circ\text{C}$ の温度で焼成し、次いで $1800\sim 1950^\circ\text{C}$ の温度で焼成することを特徴とする請求項1記載の基板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、焼結体の貫通孔に導電層が充填されてなる窒化アルミニウム焼結体の製造方法に関する。特に高い熱伝導率を有し、また貫通孔に充填された導電層と窒化アルミニウム焼結体の密着が良好で、かつ該導電層に亀裂を有しない窒化アルミニウム焼結体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】窒化アルミニウム焼結体は、高い熱伝導率を有し、電気絶縁性が良く、集積回路を形成するシリコン(Si)とほぼ同じ熱膨張率を有する等の優れた性質を持つため、半導体回路部品の基板として使用されている。焼結体の貫通孔に導電層が充填されてなる、いわゆるビアを含む窒化アルミニウム焼結体は、このビアを中継して、半導体外部回路との間の電氣的接続をとる半導体搭載用基板等に利用される。

【0003】上記ビアを形成する方法の1つとして同時焼成法が行われている。同時焼成法は導電層の焼成と、基板の焼結を一回の焼成で同時に行う方法であり、基板焼成後に導電層を焼成する方法に比べ、工程数が少ないという有利な面を持っている。しかし、従来の窒化アルミニウムの同時焼成法では、導電層の焼成と基板の焼結を同時に行うことからくる制約により、得られた焼結体の熱伝導率はせいぜい、 25°C で 170 W/mK 程度であった。

【0004】一方、導電層を持たない窒化アルミニウム(単体)を焼成する方法の1つとして2段焼成法が行われている(特開平5-105525)。この方法では、得られた焼結体の熱伝導率は 25°C で 200 W/mK 程度と、高熱伝導の窒化アルミニウム焼結体を得ることができる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところが上記2段焼成法でビアを有する窒化アルミニウム焼結体を作製した場

合、窒化アルミニウム焼結体とビアを形成する導電層との間に十分高い密着強度を得ることが難しい。また、窒化アルミニウム基板内部にクラックが発生したり、あるいは、ビア内部に亀裂が発生することにより、抵抗値が高くなったり、ビア上に形成した薄膜とビア間の密着強度が低下する等の問題がある。さらに、基板の反りが大きいという問題点を有する。

【0006】したがって、高熱伝導率を有し、ビアを形成する導電層と窒化アルミニウム焼結体との密着強度に優れ、かつ窒化アルミニウム焼結体内部のクラックやビア部の亀裂が無い窒化アルミニウム基板の開発が望まれていた。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を解決すべく研究を重ねた結果、上記した基板のクラックおよびビア部の亀裂の発生、基板の反りの増加が脱脂後の炭素の作用により生じるとの知見を得、前記成形体の脱脂体の残留炭素率を特定の範囲に制御することにより、窒化アルミニウム基板内部のクラックおよびビア部の亀裂の発生、基板の反りの増加を抑えることができ、さらに上記した窒化アルミニウム焼結体とビアを形成する導電層との密着強度が、前記した脱脂体の残留炭素率、導電ペーストへの窒化アルミニウム粉の添加量、前記2段焼成法の温度範囲を各々特定の範囲に制御することにより十分に強く、安定化させることができると共に、ビアを有する窒化アルミニウム焼結体の熱伝導率も十分に高められることを見出し、本発明をここに提案するに至った。

【0008】即ち本発明は、窒化アルミニウム焼結体の貫通孔に導電層が充填されてなる基板において、窒化アルミニウム焼結体の熱伝導率が 190 W/mK 以上であり、かつ窒化アルミニウム焼結体と導電層との密着強度が 5.0 kg/mm^2 以上であることを特徴とする基板である。そして更に窒化アルミニウム粉末、焼結助剤及び有機結合剤よりなる窒化アルミニウム成形体の貫通孔に、高融点金属粉末100重量部及び窒化アルミニウム粉末2～10重量部よりなる導電ペーストを充填し、窒化アルミニウム成形体中の残留炭素率が800～3000ppmの範囲になるように脱脂した後、 $1200\sim 1700^\circ\text{C}$ の温度で焼成し、次いで $1800\sim 1950^\circ\text{C}$ の温度で焼成することを特徴とする基板の製造方法である。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明において、窒化アルミニウム焼結体の貫通孔に導電層が充填されてなる基板とは、いわゆるビアを含む窒化アルミニウム焼結体で、貫通孔のサイズは特に限定されないが、直径は $0.03\sim 0.50\text{ mm}$ であり、貫通孔の長さとの比(長さ/直径)は40以下である。また、導電層を構成する物質は高融点金属であれば特に限定されないが、通常タングス

テン、モリブデンなどの高融点金属であり、特に、高融点金属100重量部に対して2〜10重量部の窒化アルミニウムを含んでいることが好ましい。導電層であるビアの全体積が、ビアを含む窒化アルミニウム焼結体全体の体積に対する割合は、特に限定されないが、通常0.1〜20%である。

【0010】本発明におけるビアを含む窒化アルミニウム焼結体よりなる基板は、窒化アルミニウム焼結体の熱伝導率が190W/mK以上で、かつ窒化アルミニウム焼結体と導電層との密着強度が5.0kg/mm²以上であることを特徴とする。

【0011】本発明における窒化アルミニウム基板は、高融点金属からなるビアを含むいわば複合系であるため、それ自身の熱伝導率を正確に評価することは困難である。よって、本発明においては、同一原料、同一脱脂・焼成バッチのビアを有しない窒化アルミニウム基板の熱伝導率をもって本発明の窒化アルミニウム焼結体の熱伝導率とした。なお、本発明において、上記熱伝導率は25℃で測定された熱伝導率である。

【0012】また、本発明における窒化アルミニウム焼結体と導電層との密着強度とは、ビアの中央で基板を切断し、この切断面に鏡面加工を施し、さらに該切断面上にTi/Pt/Auの薄膜を形成後、先端が平坦なφ0.5mmのピンをビア部表面に接触するように、垂直に半田付けした後、このピンを垂直方向に引っ張った際の破壊強度として測定された強度のことを言う。

【0013】従来、窒化アルミニウム焼結体の高熱伝導化と、窒化アルミニウム焼結体と導電層との密着強度の高強度化は、両立させるのが困難であった。しかし、本発明の基板は、窒化アルミニウム焼結体の熱伝導率が190W/mK以上であり、かつ窒化アルミニウム焼結体と導電層との密着強度が5.0kg/mm²以上と、基板の高熱伝導化と導電層の密着の高強度化を両立させた優れた基板である。さらに、製造条件をもっと好適な範囲から選べば、窒化アルミニウム焼結体の熱伝導率が200W/mK以上であり、かつ窒化アルミニウム焼結体と導電層との密着強度が7.0kg/mm²以上、さらには10.0kg/mm²以上の基板を得ることができる。

【0014】次に、本発明の窒化アルミニウム基板の製造方法について説明する。

【0015】本発明において窒化アルミニウム成形体を構成する窒化アルミニウム粉末は特に限定されず、公知のものが使用できる。特に沈降法で測定した平均粒径が5μm以下の粉末が好適に、3μm以下の粉末がさらに好適に、0.5〜2μmの範囲にある粉末が最も好適に使われる。また、比表面積から算出した平均粒径D₁と沈降法で測定した平均粒径D₂とが下記式

$$0.2\mu\text{m} \leq D_1 \leq 1.5\mu\text{m}$$

$$D_2/D_1 \leq 2.60$$

を満足する窒化アルミニウム粉末は、焼成時における線収縮率を小さくすることができ、焼結体の寸法安定性が向上するばかりでなく導電ペースト層の線収縮率に近づくため、窒化アルミニウム焼結体と導電層との密着強度を一層高めることができることにより好適に使用される。

【0016】また、上記窒化アルミニウム粉末は、酸素含有が3.0重量%以下、かつ窒化アルミニウム組成をAlNとするとき含有する陽イオン不純物が0.5重量%以下、特に、酸素含有量が0.4〜1.0重量%の範囲にあり、そして陽イオン不純物の含有量が0.2重量%以下でありかつ陽イオン不純物のうちFe、Ca、Si及びCの合計含有量が0.17重量%以下である窒化アルミニウム粉末が好適である。このような窒化アルミニウム粉末を用いた場合には、得られる窒化アルミニウム焼結体の熱伝導率の向上が大きくなるために本発明で好適に用いられる。

【0017】本発明において使用される焼結助剤は、公知のものが特に制限なく使用される。具体的には、アルカリ土類金属化合物、例えば酸化カルシウムなどの酸化物、イットリウムまたはランタニド元素よりなる化合物、例えば酸化イットリウムなどの酸化物等が好適に使用される。

【0018】また、本発明において使用される有機結合剤も公知のものが特に制限なく使用される。具体的には、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル等のアクリル樹脂、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ニトロセルロース、セルロースアセテートブチレート等のセルロース系樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル等のビニル基含有樹脂、ポリオレフィン等の炭化水素樹脂、ポリエチレンオキサイド等の含酸素樹脂などが一種または二種以上混合して使用される。この中でアクリル樹脂は、脱脂性が良好で、ビアの抵抗が低減できるため、好適に使用される。その他溶媒、分散剤、可塑剤等、他の成分も公知のものが特に制限なく使用される。

【0019】本発明において、窒化アルミニウム成形体を構成する上記各成分の割合は、公知の配合割合が特に制限なく採用される。例えば、窒化アルミニウム100重量部に対して、焼結助剤0.01〜10重量部、有機結合剤0.1〜30重量部が好適である。特に焼結助剤2〜7重量部の場合、高熱伝導化に有利なため、好適に使用される。また、これら各成分より窒化アルミニウム成形体を作製する方法は特に限定されないが、一般的には、ドクターブレード方式によりグリーンシートとして成形される。このグリーンシートは、単独で用いても良いし、複数枚積層して用いても良い。

【0020】本発明において、導電ペーストを構成する高融点金属粉末は、窒化アルミニウムの焼結温度より高い融点を有するものであれば特に制限されない。具体的

には、タングステン、モリブデン等の金属が好適に使用される。一般に好適に用いられる高融点金属粉末としては、フィッシャー法で測定した平均粒径 $1 \sim 2.5 \mu\text{m}$ であり、最も好適には、平均粒径 $1.6 \sim 2.0 \mu\text{m}$ の範囲のものがピアの亀裂発生防止には効果的であるため、使用される。

【0021】また、導電ペーストに使用される窒化アルミニウム粉末は、公知のものが特に制限なく使用される。特に前記した窒化アルミニウム成形体において好適に使用される性状の窒化アルミニウム粉は、高融点金属との焼結性が良く、導電層の密着性を向上させるのに効果があると共に、窒化アルミニウム部分と導電層部分との収縮率の差が減少し、焼結体の寸法安定性が向上するので好適に使用される。

【0022】本発明において、導電ペーストは上記高融点金属粉末10重量部に対して、2～10重量部の窒化アルミニウム粉末を配合した組成を有する。上記導電ペーストの組成において、窒化アルミニウム粉末の割合が2重量部より少ない場合は、導電層と窒化アルミニウム焼結体との密着強度が低くなったり、窒化アルミニウム基板部分と導電層部分の収縮率の差が増加することにより、接合界面に隙間が生じる。また、窒化アルミニウムが10重量部より多い場合は、導電ペーストの粘度が高くなり充填性が悪化し、その結果発生したボイドにより導電層と窒化アルミニウム焼結体との密着強度が低くなったり、導電層表面に窒化アルミニウムによる変色が発生し易くなり、抵抗値が上昇する。なお、窒化アルミニウム粉末の配合量が3～7重量部の場合は、ピアとセラミックスの焼成収縮率の差が非常に小さいために、ピア周辺にかかる応力が小さく、かつピア電気抵抗が小さいため好適である。なお、上記高融点金属粉末および窒化アルミニウム粉末との組成物をペースト状とするため、一般に該組成物とポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル等のアクリル系樹脂、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ニトロセルロース、セルロースアセテートブチレート等のセルロース系樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル等のビニル基含有樹脂、ポリオレフィン等の炭化水素樹脂、ポリエチレンオキサライド等の有機結合剤、フタル酸-ジ- n -ブチル、ジエチレングリコールモノ- n -ヘキシルエーテル、酢酸2-(2-ブドキシエトキシ)エチル、テルピネオール等の有機溶剤等とを混合して、適当な粘度、一般的には、 $25^\circ\text{C}/5\text{rpm}$ で、 $100 \sim 30000$ ポイズ (poise) の粘度のペーストに調製される。導電ペーストの調製に際しては、その他分散剤、可塑剤等、他の成分も公知のものが特に制限なく使用される。

【0023】本発明においては、上記窒化アルミニウム等よりなる成形体の貫通孔に上記導電ペーストを充填し、ピアを有する成形体を得る。上記窒化アルミニウム

等よりなる成形体に貫通孔を形成する方法は、特に限定されず、一般的に用いられている金型打ち抜き法やパンチングマシンによる方法が使用される。上記貫通孔の大きさも特に限定されないが、直径 $0.05 \sim 0.50\text{mm}$ の貫通孔は、貫通孔への導電ペーストの充填が容易で、かつ窒化アルミニウム部分と導電層部分との収縮率の釣り合いがとり易いため、好適に採用される。

【0024】また、前述の導電ペーストを上記窒化アルミニウム等よりなる成形体に形成した貫通孔に充填する方法は、公知の方法が特に制限なく採用される。具体的には、印刷法、圧入法などが使用されるが、貫通孔の長さ l と直径 d の比 (l/d) が2.5より大きい場合は、圧入法の方が充填しやすいため、好適に使用される。

【0025】本発明において上記ピアを有する窒化アルミニウム成形体は、窒化アルミニウム成形体中の残留炭素率が $800 \sim 3000\text{ppm}$ 、好ましくは $1200 \sim 2500\text{ppm}$ の範囲となるように脱脂することが必要である。即ち、残留炭素率が 800ppm に満たない場合、窒化アルミニウム焼結体の熱伝導率が 190W/mK より低い値になり、本発明の目的を達成することができない。また、残留炭素率が 3000ppm を越えた場合、高融点金属粉の焼結性が悪くなることにより、窒化アルミニウム焼結体と導電層間の均一かつ十分な密着強度を得ることができない。また、窒化アルミニウム部分にクラックが発生したり、窒化アルミニウム焼結体の基板の反りが大きくなり、本発明の目的を達成することができない。

【0026】上記ピアを有する窒化アルミニウム成形体の窒化アルミニウム成形体中の残留炭素率を $800 \sim 3000\text{ppm}$ の範囲に脱脂する方法は特に制限されない。脱脂の雰囲気としては、高融点金属を酸化させる恐れのある大気等の酸化性雰囲気を除けば、特に限定されない。具体的には、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガス雰囲気、水素等の還元性ガス雰囲気、それらの混合ガス雰囲気、それらの加湿ガス雰囲気、真空などが好適に使用される。

【0027】また、上記の脱脂温度は適宜選択されるが、通常 $500 \sim 1200^\circ\text{C}$ 、好ましくは $800 \sim 1000^\circ\text{C}$ の温度が採用される。また、かかる温度への昇温速度は、特に限定されるものでないが、一般的に $10^\circ\text{C}/\text{分}$ 以下が好ましい。

【0028】さらに、脱脂時間は、脱脂後の成形体の残留炭素率が、 $800 \sim 3000\text{ppm}$ の範囲内となる時間を設定すればよい。かかる時間は、成形体の肉厚、成形体密度、ピアの占める割合、脱脂温度等により多少異なるため、一概に特定することはできないが、一般に $1 \sim 600$ 分の範囲で決定される。

【0029】本発明において、脱脂された窒化アルミニウム成形体中の残留炭素率が $800 \sim 3000\text{ppm}$ の

範囲内のピアを有する成形体（以下、「脱脂体」という）は、次いで非酸化性雰囲気又は乾燥した還元性ガス雰囲気下で焼成する。上記非酸化性雰囲気としては例えば、窒素、アルゴン、ヘリウム等のガスの単独或いは混合ガスよりなる雰囲気又は真空（又は減圧）雰囲気が使用される。また、乾燥した還元性ガス雰囲気としては、水素や水素と不活性ガスの混合雰囲気等が使われる。また、焼成の温度条件は、1段目は1200～1700℃、好ましくは、1500～1650℃で焼成し、次いで2段目は1800～1950℃、好ましくは、1820～1900℃で焼成することが必要である。即ち、1段目の焼成温度が1200℃に満たない場合、脱脂体に残留させた炭素による窒化アルミニウム中の酸素の還元除去反応が進みにくくなり、窒化アルミニウム焼結体の熱伝導率が190W/mKより低い値になり、本発明の目的を達成することができない。一方、1段目の焼成温度が1700℃を越えた場合、残留炭素による窒化アルミニウム中の酸素の還元除去反応が十分進行する前に窒化アルミニウムの焼結が進行してしまい、結果的に酸素が窒化アルミニウム中に拡散固溶し、窒化アルミニウム焼結体の高熱伝導性が阻害され、本発明の目的を達成することができない。なお、1段目の焼成温度が1500～1650℃の場合、酸素の還元除去反応が効果的に進むため好ましい。また、2段目の焼成温度が1800℃に満たない場合、窒化アルミニウムを十分に焼結することができず、窒化アルミニウム焼結体の熱伝導率が190W/mKより低い値になり、本発明の目的を達成することができない。また、2段目の焼成温度が1950℃を越えた場合、ピアを形成する導電層と基板との密着強度が低下するだけでなく、焼結体の反りが200μmより大きくなってしまい、本発明の目的を達成することができない。かかる温度への昇温速度は、特に制限されるものではないが、1～40℃/分が一般的である。また、上記温度の保持時間は、特に限定されないが、1段目は30分～10時間、2段目は1分～20時間の範囲に設定するのが好ましい。さらに、1段目および2段目の焼成温度は、途中で降温せずに1回の焼成で行っても良いし、1段目と2段目の間で降温し、2回の焼成に分けて行っても良い。ただし、時間およびエネルギー効率を考えると途中で降温せずに1回の焼成で行う方が好ましい。

【0030】本発明におけるピアを有する窒化アルミニウム基板は、通常表面に薄膜等のメタライズを施して使用される。例えば、表面に薄膜を形成する場合は、薄膜と基板との密着強度を上げるために基板表面の研磨を行うことが好ましい。一般的には、研磨後の基板のセラミックス部分の表面粗さがRa1.0μm以下、より好ましくは、Ra0.1μm以下になるように研磨を行うのが良い。また、薄膜を形成する方法は、公知の方法が制限なく使用でき、具体的にはスパッタ法、蒸着法、溶射

法、スピンコートやディップ方式を使用したゾルゲルコーティング法などが好適に使用される。薄膜の材料としては、Ti、Zr、Pd、Pt、Au、Cu、Ni等回路用の一般的な導体金属、Ta₂N等の抵抗体、また、Pb-Sn、Au-Sn、Au-Geなどのハンダ、あるいは、ムライト組成膜のような金属酸化物薄膜（複合酸化物を含む）等を使用することができる。

【0031】

【発明の効果】以上の説明より理解されるように、本発明の基板は、25℃での熱伝導率が190W/mK以上でかつ窒化アルミニウム焼結体とピアを形成する導電層との密着強度が5.0kg/mm²以上と十分強く、また、窒化アルミニウム焼結体内のクラックやピア部の亀裂・変色がなく、基板の反りも小さい基板であり、その工業的価値は極めて大である。本発明による窒化アルミニウム基板は、表面に薄膜のメタライズを形成することにより、レーザーダイオードや発光ダイオードのサブマウントやチップキャリア、およびヒートシンク、ICパッケージ等の電子・半導体機器部品に好適に利用される。

【0032】また、本発明の基板の製造方法によれば、25℃での熱伝導率が190W/mK以上でかつ窒化アルミニウム焼結体とピアを形成する導電層との密着強度が5.0kg/mm²以上と十分強く、また、窒化アルミニウム焼結体内のクラックやピア部の亀裂・変色がなく、基板の反りも小さい基板を得ることができ、その工業的価値は極めて大である。

【0033】

【実施例】以下、実施例によって本発明を具体的に例示するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0034】尚、実施例・比較例において、残留炭素率は非分散型赤外吸収法炭素分析装置（EMI A-110、（株）堀場製作所製）により分析した値である。

【0035】比表面積から求める平均粒径D₁は、下記式により算出した。

【0036】D₁（μm）=6/（S×3.26）

〔S：Al₂N₃粉末比表面積（m²/g）〕

また、沈降法による平均粒径D₂は、（株）堀場製作所製造心式粒度分布測定装置CAPA5000で測定した。

【0037】窒化アルミニウム焼結体の外観検査は、目視及び実体顕微鏡（×40）により観察することにより行った。窒化アルミニウム焼結体の反りは、（株）ミツトヨ製定盤付きマイクロメーターにて測定した。

【0038】また、窒化アルミニウム焼結体と導電層との密着強度は、以下のように測定した。まず、貫通孔に導電層を充填されてなる窒化アルミニウム焼結体のピア部中央で基板を切断し、この切断面に鏡面加工を施し、さらに該切断面上にTi/Pt/Auの薄膜を形成後、

Niメッキしたピンをビア部表面に接触するように、垂直に半田付けした。ピンは、先端が平坦で、ピン径 ϕ 0.5mm、42-アロイ製であり、半田は、スズ60重量%、鉛40重量%の組成のものである。これを、

(株)東洋精機製作所製ストログラフM2にセットし、ピンを垂直方向に引っ張った際の破壊強度を測定した。引っ張り速度は、10mm/分とした。また、剥離モードは、試験後のピンおよび焼結体の破壊面を、実体顕微鏡($\times 40$)、金属顕微鏡($\times 400$)およびX線マイクロアナライザーにより観察することにより調べた。

【0039】実施例1

沈降法による平均粒径が、1.50 μ mで、比表面積が2.50m²/g、したがって、比表面積から算出された平均粒径が0.74 μ mで、酸素含有量が0.80%で表1に示す組成の窒化アルミニウム粉100重量部、イットリア5重量部、分散剤としてn-ブチルメタクリレート2重量部、有機結合剤としてポリブチルアクリレート11重量部、可塑剤としてジオクチルフタレート7重量部、トルエン、イソプロピルアルコール混合溶媒50重量部を秤量し、これらをボールミルポットに投入し、ナイロンボールを使用して十分混合した。得られたスラリーを脱泡装置にかけ、粘度を20000cpsとした後、ドクターブレード方式のシート成形機を用いて、ポリプロピレンフィルム上にシート状に成形し、厚さ約0.50mmの窒化アルミニウムグリーンシートを作製した。上記グリーンシートを65 \times 65mmに切断した。続いて、この窒化アルミニウムグリーンシートを3枚積層した。積層圧力は、50kgf/cm²、積層温度80 $^{\circ}$ C、積層時間は15分であった。次に、この積層グリーンシート65 \times 65mmを、 ϕ 0.65mmのパンチング用金型にて1.5mmピッチに打抜き、貫通孔が40 \times 40個並んだものを用意した。次にフィッシャー法測定による平均粒径1.8 μ mのタングステン粉末100重量部に対して、上記窒化アルミニウム粉末5重量部、有機結合剤としてエチルセルローズ1.5重量部、溶媒として酢酸2-(2-ブトキシエトキシ)エチル5.0重量部、その他可塑剤、分散剤を自動乳鉢、続いて3本ロールミルで十分に混練してペーストにし、圧入法により前記貫通孔を形成した窒化アルミニウムグリーンシート体の貫通孔内にタングステンペーストの充填を行った。充填圧力は80psi、充填時間は100秒であった。

【0040】このように作製したビアを有する窒化アルミニウム成形体を、乾燥窒素ガスを30l/分流通させながら900 $^{\circ}$ C、2時間加熱脱脂を行った。昇温速度は2.5 $^{\circ}$ C/分であった。同時に加熱脱脂したテストサンプルの残留炭素率を調べたところ、1800ppmであった。脱脂後、前記脱脂体を窒化アルミニウム製の容器に入れ、窒素雰囲気中1580 $^{\circ}$ Cで6時間加熱し(1段目焼成)、さらに1870 $^{\circ}$ Cで10時間加熱した(2段

目焼成)。得られた基板の窒化アルミニウム焼結体内部にはクラックは発生しておらず、かつ導電層内部にも亀裂は発生しておらず、該焼結体外観は良好であった。また、得られた窒化アルミニウム焼結体の基板全体の反りは、45 μ mであった。続いて該焼結体のビア部中央で基板を切断し、この切断面に鏡面加工を施した。該切断面の表面粗さを測定したところ、Ra=0.02 μ mであった。さらに該切断面上にスパッタによりTi/Pt/Auの薄膜を形成した。貫通孔に充填された導電層の密着強度を測定したところ、17.4kg/mm²であった。剥離モードは、いずれも半田内破壊であった。次に該焼結体を基板厚み0.22mmに加工し、ビア部の電気抵抗値を測定したところ、1.5m Ω であった。

【0041】次に同時に脱脂、焼成した基板厚み0.635mmのテストサンプルの熱伝導率をレーザーフラッシュ法により測定したところ215W/mkであった。

【0042】実施例2～6、比較例1、2
実施例1において、表2に示す導電ペーストにおける窒化アルミニウム粉末の添加量を変更した以外は、実施例1と同様にした。その結果を表2に示す。

【0043】実施例7

実施例1で作製したビアを有する窒化アルミニウム成形体を、乾燥窒素ガスを18l/分流通させながら900 $^{\circ}$ C、2時間加熱脱脂を行った。昇温速度は2.5 $^{\circ}$ C/分であった。同時に加熱脱脂したテストサンプルの残留炭素率を調べたところ、2800ppmであった。脱脂後、前記脱脂体を窒化アルミニウム製の容器に入れ、窒素雰囲気中1580 $^{\circ}$ Cで6時間加熱し(1段目焼成)、さらに1870 $^{\circ}$ Cで10時間加熱した(2段目焼成)。得られた基板の窒化アルミニウム焼結体内部にはクラックは発生しておらず、かつ導電層内部にも亀裂は発生しておらず、該焼結体外観は良好であった。また、得られた窒化アルミニウム焼結体の基板全体の反りは、65 μ mであった。続いて該焼結体のビア部中央で基板を切断し、この切断面に鏡面加工を施した。該切断面の表面粗さを測定したところ、Ra=0.03 μ mであった。さらに該切断面上にスパッタによりTi/Pt/Auの薄膜を形成した。貫通孔に充填された導電層の密着強度を測定したところ、16.6kg/mm²であった。剥離モードは、いずれも半田内破壊であった。次に該焼結体を基板厚み0.22mmに加工し、ビア部の電気抵抗値を測定したところ、3.0m Ω であった。

【0044】次に同時に脱脂、焼成した基板厚み0.635mmのテストサンプルの熱伝導率をレーザーフラッシュ法により測定したところ215W/mkであった。

【0045】実施例8

実施例1で作製したビアを有する窒化アルミニウム成形体を、乾燥窒素ガスを23l/分流通させながら900 $^{\circ}$ C、2時間加熱脱脂を行った。昇温速度は2.5 $^{\circ}$ C/分であった。同時に加熱脱脂したテストサンプルの残留炭

素率を調べたところ、2500ppmであった。脱脂後、前記脱脂体を窒化アルミニウム製の容器に入れ、窒素雰囲気中1580℃で6時間加熱し(1段目焼成)、さらに1870℃で10時間加熱した(2段目焼成)。得られた基板の窒化アルミニウム焼結体内部にはクラックは発生しておらず、かつ導電層内部にも亀裂は発生しておらず、該焼結体外観は良好であった。また、得られた窒化アルミニウム焼結体の基板全体の反りは、54μmであった。続いて該焼結体のビア部中央で基板を切断し、この切断面に鏡面加工を施した。該切断面の表面粗さを測定したところ、 $Ra = 0.02\mu m$ であった。さらに該切断面上にスパッタによりTi/Pt/Auの薄膜を形成した。貫通孔に充填された導電層の密着強度を測定したところ、 16.8 kg/mm^2 であった。剥離モードは、いずれも半田内破壊であった。次に該焼結体を基板厚み0.22mmに加工し、ビア部の電気抵抗値を測定したところ、 $2.5\text{ m}\Omega$ であった。

【0046】次に同時に脱脂、焼成した基板厚み0.635mmのテストサンプルの熱伝導率をレーザーフラッシュ法により測定したところ215W/mkであった。

【0047】実施例9

実施例1で作製したビアを有する窒化アルミニウム成形体を、乾燥窒素ガスを351/分流通させながら900℃、2時間加熱脱脂を行った。昇温速度は2.5℃/分であった。同時に加熱脱脂したテストサンプルの残留炭素率を調べたところ、1200ppmであった。脱脂後、前記脱脂体を窒化アルミニウム製の容器に入れ、窒素雰囲気中1580℃で6時間加熱し(1段目焼成)、さらに1870℃で10時間加熱した(2段目焼成)。得られた基板の窒化アルミニウム焼結体内部にはクラックは発生しておらず、かつ導電層内部にも亀裂は発生しておらず、該焼結体外観は良好であった。また、得られた窒化アルミニウム焼結体の基板全体の反りは、26μmであった。続いて該焼結体のビア部中央で基板を切断し、この切断面に鏡面加工を施した。該切断面の表面粗さを測定したところ、 $Ra = 0.04\mu m$ であった。さらに該切断面上にスパッタによりTi/Pt/Auの薄膜を形成した。貫通孔に充填された導電層の密着強度を測定したところ、 15.6 kg/mm^2 であった。剥離モードは、いずれも半田内破壊であった。次に該焼結体を基板厚み0.22mmに加工し、ビア部の電気抵抗値を測定したところ、 $1.3\text{ m}\Omega$ であった。

【0048】次に同時に脱脂、焼成した基板厚み0.635mmのテストサンプルの熱伝導率をレーザーフラッシュ法により測定したところ208W/mkであった。

【0049】実施例10

実施例1で作製したビアを有する窒化アルミニウム成形体を、乾燥窒素/水素の混合ガスを301/分流通させながら900℃、2時間加熱脱脂を行った。昇温速度は2.5℃/分であった。同時に加熱脱脂したテストサ

ンプルの残留炭素率を調べたところ、900ppmであった。脱脂後、前記脱脂体を窒化アルミニウム製の容器に入れ、窒素雰囲気中1580℃で6時間加熱し(1段目焼成)、さらに1870℃で10時間加熱した(2段目焼成)。得られた基板の窒化アルミニウム焼結体内部にはクラックは発生しておらず、かつ導電層内部にも亀裂は発生しておらず、該焼結体外観は良好であった。また、得られた窒化アルミニウム焼結体の基板全体の反りは、18μmであった。続いて該焼結体のビア部中央で基板を切断し、この切断面に鏡面加工を施した。該切断面の表面粗さを測定したところ、 $Ra = 0.02\mu m$ であった。さらに該切断面上にスパッタによりTi/Pt/Auの薄膜を形成した。貫通孔に充填された導電層の密着強度を測定したところ、 14.0 kg/mm^2 であった。剥離モードは、いずれも半田内破壊であった。次に該焼結体を基板厚み0.22mmに加工し、ビア部の電気抵抗値を測定したところ、 $1.0\text{ m}\Omega$ であった。

【0050】次に同時に脱脂、焼成した基板厚み0.635mmのテストサンプルの熱伝導率をレーザーフラッシュ法により測定したところ198W/mkであった。

【0051】比較例3

実施例1で作製したビアを有する窒化アルミニウム成形体を、乾燥窒素/水素の混合ガスを201/分流通させながら900℃、2時間加熱脱脂を行った。昇温速度は2.5℃/分であった。同時に加熱脱脂したテストサンプルの残留炭素率を調べたところ、600ppmであった。脱脂後、前記脱脂体を窒化アルミニウム製の容器に入れ、窒素雰囲気中1580℃で6時間加熱し(1段目焼成)、さらに1870℃で10時間加熱した(2段目焼成)。得られた基板の窒化アルミニウム焼結体内部にはクラックは発生しておらず、かつ導電層内部にも亀裂は発生しておらず、該焼結体外観は良好であった。また、得られた窒化アルミニウム焼結体基板全体の反りは、15μmであった。続いて該焼結体のビア部中央で基板を切断し、この切断面に鏡面加工を施した。該切断面の表面粗さを測定したところ、 $Ra = 0.03\mu m$ であった。さらに該切断面上にスパッタによりTi/Pt/Auの薄膜を形成した。貫通孔に充填された導電層の密着強度を測定したところ、 8.0 kg/mm^2 であった。剥離モードは、いずれもタングステン層と窒化アルミニウム焼結体界面での剥離であった。次に該焼結体を基板厚み0.22mmに加工し、ビア部の電気抵抗値を測定したところ、 $0.9\text{ m}\Omega$ であった。

【0052】次に同時に脱脂、焼成した基板厚み0.635mmのテストサンプルの熱伝導率をレーザーフラッシュ法により測定したところ168W/mkであった。

【0053】比較例4

実施例1で作製したビアを有する窒化アルミニウム成形体を、乾燥窒素ガスを51/分流通させながら900℃、2時間加熱脱脂を行った。昇温速度は2.5℃/分

であった。同時に加熱脱脂したテストサンプルの残留炭素率を調べたところ、3500ppmであった。脱脂後、前記脱脂体を窒化アルミニウム製の容器に入れ、窒素雰囲気中1580℃で6時間加熱し（1段目焼成）、さらに1870℃で10時間加熱した（2段目焼成）。得られた基板の窒化アルミニウム焼結体内部にクラックが発生した。また、得られた窒化アルミニウム焼結体の基板全体の反りは、242μmであった。続いて該焼結体のビア部中央で基板を切断し、この切断面に鏡面加工を施した。該切断面の表面粗さを測定したところ、 $R_a = 0.02\mu m$ であった。さらに該切断面上にスパッタによりTi/Pt/Auの薄膜を形成した。貫通孔に充填された導電層の密着強度を測定したところ、3.3kg/mm²であった。剥離モードは、いずれもタングステン層と薄膜界面での剥離であった。次に該焼結体を基板厚み0.22mmに加工し、ビア部の電気抵抗値を測定したところ、8.9mΩであった。

【0054】次に同時に脱脂、焼成した基板厚み0.635mmのテストサンプルの熱伝導率をレーザーフラッシュ法により測定したところ195W/mKであった。

【0055】実施例11～15、比較例5、6
実施例1において、表2に示す1段目の焼成温度を変更した以外は、実施例1と同様にした。その結果を表2に示す。

【0056】実施例16～18、比較例7、8
実施例1において、表2に示す2段目の焼成温度を変更した以外は、実施例1と同様にした。その結果を表2に示す。

【0057】実施例19
実施例1で作製したビアを有する窒化アルミニウム成形体を、乾燥窒素ガスを30l/分流通させながら、900℃、2時間加熱脱脂を行った。昇温速度は2.5℃/分であった。同時に加熱脱脂したサンプルの残留炭素率を調べたところ、1800ppmであった。脱脂後、前記脱脂体を窒化アルミニウム製の容器に入れ、窒素雰囲気中1350℃で6時間加熱し（1段目焼成）、降温した。同時に焼成したサンプルの残留炭素率を調べたところ、320ppmであった。1段目焼成後再び、窒素雰囲気中1870℃で10時間加熱した（2段目焼成）。得られた基板の窒化アルミニウム焼結体内部には、クラックは発生しておらず、かつ、導電層内部にも亀裂は発生しておらず、該焼結体外観は良好であった。また、得られた窒化アルミニウム焼結体の基板全体の反りは、46μmであった。続いて該焼結体のビア中央で基板を切断し、この切断面に鏡面加工を施した。該切断面の表面粗さを測定したところ、 $R_a = 0.03\mu m$ であった。さらに該切断面上にスパッタによりTi/Pt/Auの薄膜を形成した。貫通孔に充填された導電層の密着強度

を測定したところ、16.7kg/mm²であった。剥離モードは、いずれも半田内破壊であった。次に該焼結体を基板厚み0.22mmに加工し、ビア部の電気抵抗値を測定したところ、2.7mΩであった。また、同時に脱脂、焼成した基板厚み0.635mmのテストサンプルの熱伝導率をレーザーフラッシュ法により測定したところ205W/mKであった。

【0058】比較例9

実施例1で作製したビアを有する窒化アルミニウム成形体を、乾燥窒素ガスを3l/分流通させながら、900℃、2時間加熱脱脂を行った。昇温速度は2.5℃/分であった。同時に加熱脱脂したサンプルの残留炭素率を調べたところ、4500ppmであった。脱脂後、前記脱脂体を窒化アルミニウム製の容器に入れ、窒素雰囲気中1350℃で6時間加熱し（1段目焼成）、降温した。同時に焼成したサンプルの残留炭素率を調べたところ、850ppmであった。1段目焼成後再び、窒素雰囲気中1870℃で10時間加熱した（2段目焼成）。得られた基板の窒化アルミニウム焼結体内部にクラックが発生した。また、得られた窒化アルミニウム焼結体の基板全体の反りは、327μmであった。続いて該焼結体のビア中央で基板を切断し、この切断面に鏡面加工を施した。該切断面の表面粗さを測定したところ、 $R_a = 0.02\mu m$ であった。さらに該切断面上にスパッタによりTi/Pt/Auの薄膜を形成した。貫通孔に充填された導電層の密着強度を測定したところ、3.2kg/mm²であった。剥離モードは、いずれもタングステン層と窒化アルミニウム焼結体界面での剥離であった。次に該焼結体を基板厚み0.22mmに加工し、ビア部の電気抵抗値を測定したところ、10.0mΩであった。また、同時に脱脂、焼成した基板厚み0.635mmのテストサンプルの熱伝導率をレーザーフラッシュ法により測定したところ196W/mKであった。

【0059】

【表1】

| A I N含有量 | | 97.8% |
|----------|------|-------|
| 元素 | | 含有量 |
| Ca | 105 | ppm |
| Si | 63 | ppm |
| Fe | 12 | ppm |
| Ti | 16 | ppm |
| V | 0.8 | ppm |
| O | 0.80 | % |
| C | 0.03 | % |

【0060】

【表2】

表2.

| | AIN粉末 添加量 (重量部) | 残留炭素率 (ppm) | 焼結体 の外観 (注) | 焼結体 の反り (μm) | 焼結体の 熱伝導率 (W/mK) | 導電層の 密着強度 (kg/mm^2) | 剥離 モード | ビア 電気抵抗 ($\text{m}\Omega$) | 焼成温度 ($^{\circ}\text{C}$) 1段目 | 焼成温度 ($^{\circ}\text{C}$) 2段目 |
|-------|-----------------------|----------------|-------------------|---------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|-----------|------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| 実施例1 | 5.0 | 1800 | ○ | 45 | 216 | 17.4 | 半田内 | 1.5 | 1580 | 1870 |
| 実施例2 | 8.5 | 1800 | ○ | 49 | 214 | 17.9 | 半田内 | 3.0 | 1580 | 1870 |
| 実施例3 | 6.5 | 1800 | ○ | 43 | 212 | 17.6 | 半田内 | 2.0 | 1580 | 1870 |
| 実施例4 | 4.0 | 1800 | ○ | 49 | 215 | 16.8 | 半田内 | 1.2 | 1580 | 1870 |
| 実施例5 | 3.0 | 1800 | ○ | 38 | 213 | 15.8 | 半田内 | 1.0 | 1580 | 1870 |
| 実施例6 | 2.0 | 1800 | ○ | 45 | 210 | 13.0 | 半田内 | 0.8 | 1580 | 1870 |
| 実施例7 | 5.0 | 2800 | ○ | 65 | 215 | 16.6 | 半田内 | 3.0 | 1580 | 1870 |
| 実施例8 | 5.0 | 2500 | ○ | 54 | 215 | 16.8 | 半田内 | 2.5 | 1580 | 1870 |
| 実施例9 | 5.0 | 1200 | ○ | 26 | 208 | 15.6 | 半田内 | 1.3 | 1580 | 1870 |
| 実施例10 | 5.0 | 900 | ○ | 18 | 198 | 14.0 | 半田内 | 1.0 | 1580 | 1870 |

注) ○: 外観良好、
×: 窒化アルミニウム基板内部にクラック発生、ビア部の亀裂発生、あるいは変色発生を示す。

【0061】

* * 【表3】

表2. (続き)

| | AIN粉末 添加量 (重量部) | 残留炭素率 (ppm) | 焼結体 の外観 (注) | 焼結体 の反り (μm) | 焼結体の 熱伝導率 (W/mK) | 導電層の 密着強度 (kg/mm^2) | 剥離 モード | ビア 電気抵抗 ($\text{m}\Omega$) | 焼成温度 ($^{\circ}\text{C}$) 1段目 | 焼成温度 ($^{\circ}\text{C}$) 2段目 |
|-------|-----------------------|----------------|-------------------|---------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|-----------|------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| 実施例11 | 5.0 | 1800 | ○ | 42 | 205 | 17.2 | 半田内 | 3.5 | 1250 | 1870 |
| 実施例12 | 5.0 | 1800 | ○ | 48 | 202 | 16.6 | 半田内 | 2.5 | 1350 | 1870 |
| 実施例13 | 5.0 | 1800 | ○ | 46 | 207 | 17.0 | 半田内 | 2.0 | 1450 | 1870 |
| 実施例14 | 5.0 | 1800 | ○ | 39 | 210 | 17.4 | 半田内 | 1.6 | 1500 | 1870 |
| 実施例15 | 5.0 | 1800 | ○ | 45 | 211 | 17.4 | 半田内 | 1.4 | 1650 | 1870 |
| 実施例16 | 5.0 | 1800 | ○ | 32 | 207 | 17.6 | 半田内 | 1.7 | 1580 | 1820 |
| 実施例17 | 5.0 | 1800 | ○ | 42 | 216 | 16.6 | 半田内 | 1.4 | 1580 | 1900 |
| 実施例18 | 5.0 | 1800 | ○ | 43 | 221 | 15.6 | 半田内 | 1.2 | 1580 | 1930 |
| 実施例19 | 5.0 | 1800 | ○ | 46 | 205 | 16.7 | 半田内 | 2.7 | 1350 | 1870 |

注) ○: 外観良好、
×: 窒化アルミニウム基板内部にクラック発生、ビア部の亀裂発生、あるいは変色発生を示す。

【0062】

【表4】

表2. (続き)

| | AlN粉末 添加量 (重量部) | 残留炭素率 (ppm) | 焼結体 の外観 (注) | 焼結体 の反り (μm) | 焼結体の 熱伝導率 (W/mK) | 導電層の 密着強度 (kg/mm^2) | 剥離 モード | ビア 電気抵抗 ($\text{m}\Omega$) | 焼成温度 ($^{\circ}\text{C}$) 1段目 | 焼成温度 ($^{\circ}\text{C}$) 2段目 |
|------|-----------------------|----------------|-------------------|---------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|-----------|------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| 比較例1 | 0.0 | 1800 | × | 45 | 207 | 2.2 | W/AlN | 0.7 | 1580 | 1870 |
| 比較例2 | 11.0 | 1800 | × | 42 | 205 | 3.1 | W/AlN | 10.2 | 1580 | 1870 |
| 比較例3 | 5.0 | 600 | ○ | 15 | 168 | 8.0 | W/AlN | 0.9 | 1580 | 1870 |
| 比較例4 | 5.0 | 3600 | × | 242 | 195 | 3.3 | W/AlN | 8.9 | 1580 | 1870 |
| 比較例5 | 5.0 | 1800 | ○ | 40 | 170 | 11.0 | 半田内 | 12.5 | 1100 | 1870 |
| 比較例6 | 5.0 | 1800 | ○ | 48 | 171 | 14.0 | 半田内 | 3.0 | 1800 | 1870 |
| 比較例7 | 5.0 | 1800 | × | 45 | 158 | 8.4 | W/AlN | 2.5 | 1580 | 1750 |
| 比較例8 | 5.0 | 1800 | × | 251 | 206 | 2.6 | W/AlN | 4.0 | 1580 | 2000 |
| 比較例9 | 5.0 | 4500 | × | 327 | 196 | 3.2 | W/AlN | 10.0 | 1350 | 1870 |

注) ○: 外観良好、

×: 窒化アルミニウム基板内部にクラック発生、ビア部の亀裂発生、あるいは変色発生を示す。